

液相還元法による単分散銀粒子の合成に関する研究

著者	三戸 兼太郎
発行年	2020-06-29
学位授与番号	17104甲生工第377号
URL	http://hdl.handle.net/10228/00007885

氏名・(本籍)	三戸 兼太郎 (秋田県)
学位の種類	博 士 (工学)
学位記番号	生工博甲第377号
学位授与の日付	令和2年 6月29日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	液相還元法による単分散銀粒子の合成に関する研究
論文審査委員会	委員長 准教授 パンディ シャム スディル
	教 授 馬 廷 麗
	教 授 早 瀬 修 二
	准教授 飯 久 保 智
	教 授 横 野 照 尚

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、結晶シリコン系太陽電池の集電材に使用される銀粒子の合成に関する研究である。銀粒子は 2015 年から需要量の増加傾向を示し、現在年間 2,000t を超えている。需要量増加の背景は結晶シリコン系太陽電池の世界的普及である。銀粒子は結晶シリコン系太陽電池パネルの半導体と接合する集電用電極材として使用されている。さらに詳細にはその電極はバスバー電極とフィンガー電極から形成されている。競合材料は銅粒子であるが、導電性・信頼性・拡散性という課題をクリア出来ず、実用化に至っていない。銀粒子の合成として液相還元法である溶液合成が主流を占めている。従来の太陽電池用銀粒子の大きさは $1\mu\text{m}$ 程度であるが、この用途に使うためには、溶液合成後、粉碎による球形化及び分級による単分散化が行われている。多くの銀粒子に関する研究報告がされているが、分級をせずに溶液合成だけで太陽電池用として求められる物性の形状・粒度分布・明度を満足する単分散銀粒子は報告されていない。本研究の目的は前述 3 点の物性を満足する単分散銀粒子合成法の確立と合成を支配する要素の最適化条件を提案することであった。

第1章には、研究の背景として銀粒子の用途と結晶シリコン系太陽電池用としての銀の需要、および現状の銀粒子についての問題点を述べている。また、金属の導電性について述べた上で、銀粒子から焼成型銀ペーストに調整され、太陽電池受光面に厚膜電極として形成されるプロセスが詳細に説明されている。さらに、従来の研究報告に触れ、問題点を明確化し、本研究の目的と目標について具体的に記載している。

第2章では、還元剤が銀粒子に及ぼす影響について述べている。従来から一般的に用いられてきた還元剤を用い、本研究の合成手順に沿って種々の銀粒子の合成を行い、生成した銀粒子の物性について議論している。合成実験に使用した試薬類や粒子物性評価を行った測定機器についても詳細に記載している。形状は走査型電子顕微鏡写真によっ

て、粒度分布・粒度比はレーザー回折式粒度分布測定装置によって、タップ密度はタップデンスーを用いて評価している。比表面積はBET法によって、表面形状は電界放出型電子顕微鏡を用いて測定し、それらの結果から銀粒子の物性について議論している。今までの還元剤の中で唯一 1,4-ベンゼンジオールが球形状で狭い粒度分布の単分散銀粒子を生成することを検証している。銀粒子の表面観察から、溶液合成における銀粒子の生成は、核生成・結晶成長・凝集体成長という段階的な反応によっておこり、かつ銀粒子がナノサイズ銀粒子の集合体であることを議論している。

第3章では、銀粒子の単分散化が可能な還元剤とその異性体について述べている。ベンゼンジオールには三種類の異性体が存在しており、1,4-ベンゼンジオール以外の異性体が還元剤として使用された研究報告はない。本章では全てのベンゼンジオール異性体を用いた合成実験を行っている。1,2-ベンゼンジオールが 1,4-ベンゼンジオールと同等に単分散銀粒子の還元剤となることを有機反応機構に沿って議論している。

第4章では、還元剤が銀粒子の明度に及ぼす影響について述べている。ベンゼンジオールから合成される単分散銀粒子が極めて明度が低いことを色差計によって測定している。そして還元剤の中でヒドラジンを還元剤として用いた場合に合成される銀粒子が最も高い明度を有することを発見している。銀粒子の明度は反応副生成物によって決定され、ベンゼンジオールを触媒として合成される銀粒子の明度の低さは、表面及びナノサイズ銀粒子間に存在するベンゾキノンに起因していることを示差熱分析とエネルギー分散型X線分析によって明らかにした。

第5章では、高い明度を有する銀粒子の球形化について述べている。金属製錬の電解工程でマイナス極精製析出物の表面平滑性を高める添加剤に着目し、還元剤であるヒドラジンに添加剤としてゼラチン・膠（ニカワ）・コラーゲンを添加している。いずれの添加剤も銀粒子の球形化に効果があったが、ゼラチン添加したヒドラジンを還元剤として合成される銀粒子は太陽電池用として求められる物性の形状・粒度分布・明度を満足する単分散銀粒子であること報告をしている。

第6章には、総括として本研究の成果について書かれている。本研究の成果は結晶シリコン系太陽電池の集電材として求められる物性を満足する銀粒子を溶液合成のみで作製できたことを結論としている。

学位論文審査の結果の要旨

本論文はシリコン系太陽電池モジュールの高効率化に必須な高アスペクト微細配線技術を可能にする銀粒子に関する基礎研究である。上記応用に必要となる球状、単分散、低不純物濃度を満足するこれらの結果は工学的に重要な知見を与えている。公聴会においても、多数の出席者があり、明度と物性との関係、単分散になるメカニズム、添加材の効果など種々の質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上により、論文審査及び最終試験の結果に基づき、審査委員会において慎重に審査した結果、本論文が博士（工学）の学位に十分値するものであると判断した。